

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В.П. Хейдоров, А.С. Критченков, Г.Ю. Чалый

КИНЕТИКА КОНСЕКУТИВНЫХ РЕАКЦИЙ

Сообщение II

Витебский государственный медицинский университет

Изложены математические и методические вопросы построения кинетических кривых консекутивных реакций, выражающие зависимости изменения концентраций компонентов исходных веществ и продуктов реакций во времени, а также изменения их скорости от изменения концентраций.

Кинетические закономерности консекутивных реакций уже в случае двух последовательных стадий простого типа оказываются значительно более сложными и многообразными, чем для одной реакции простого типа. В реакциях простого типа приходится иметь дело с кинетическими кривыми только исходных веществ и конечных продуктов [3]. Уравнение кинетической кривой для любого из исходных веществ может быть записано в виде

$$-\frac{d[A_i]}{dt} = k \prod_{i=1}^m [A_i]^{a_i} \quad (1)$$

Поскольку все $[A_i]$ убывают по ходу реакции, то величина $|d[A_i]/dt|$ убывает во времени; $d^2[A_i]/dt^2 > 0$ и кинетические кривые расходования исходных веществ независимо от порядка реакции всегда идут вниз и обращены выпуклостью вниз. Для любого продукта реакции уравнение кинетической кривой может быть записано

$$\frac{d[B_i]}{dt} = k \prod_{i=1}^m [A_i]^{a_i} \quad (2)$$

Поскольку $[A_i]$ всегда положительны, то $d[B_i]/dt > 0$ и кинетические кривые продуктов реакции идут вверх. Исходные вещества $[A_i]$ расходуются в ходе реакции. Поэтому $d[B_i]/dt$ уменьшается во времени, $d^2[B_i]/dt^2 > 0$, и кинетические кривые накопления продуктов реакции обращены выпуклостью вверх.

В предыдущей работе (Сообщение I) [4] были получены математические уравнения, описывающие кинетику консекутивных реакций процесса $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, которые можно использовать для расчета концентрации веществ A, B, C и изменения их скорости [1,2,5]

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A; \quad C_A = a_0 e^{-k_1 t};$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B; \quad C_B = \frac{k_1 C_A}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right);$$

$$\text{При } t = t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$C_B = C_{B_{\max}} = a_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

$$\left(\frac{dC_C}{dt} \right)_{\max} = k_2 C_{p_{\max}}$$

$$C_C = a_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right).$$

Для каждого компонента, принимающего участие в реакции приведенной схемы $A \rightarrow B \rightarrow C$, характерен свой тип кинетических кривых (см. рис.1).

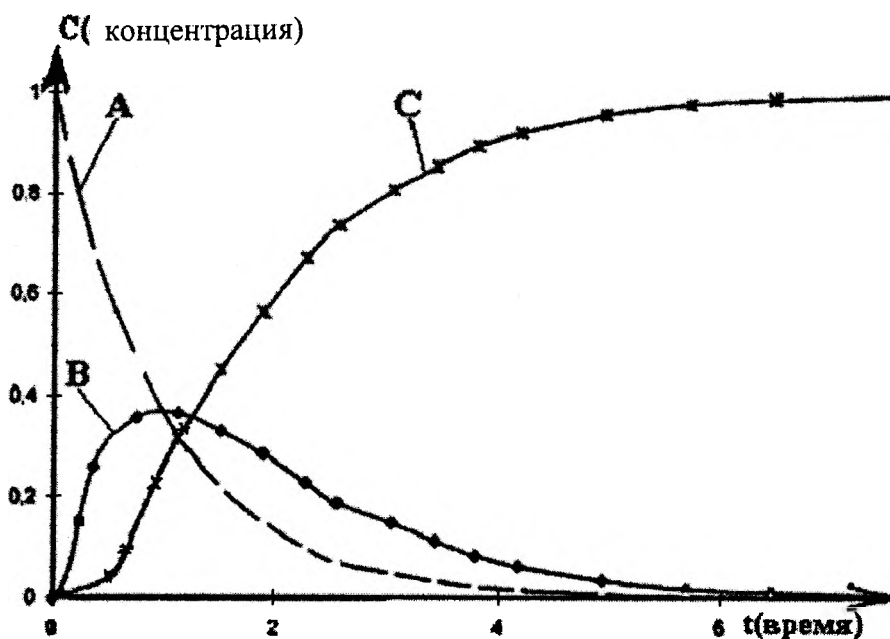


Рис 1. Кинетические кривые реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Из рис. 1 видно, что концентрация исходного вещества А в первой стадии по закону реакций простых типов $d[A]/dt$ убывает во времени, кинетическая кривая идет вниз и обращена выпуклостью вниз (рис.1, кривая А).

Скорость накопления промежуточного вещества В есть разность скоростей его образования и расходования. В начальный период процесса скорость расходования В мала, и концентрация возрастает. Скорость образования В в течение всего процесса монотонно убывает по мере уменьшения концентрации исходного вещества, а скорость расходования вначале увеличивается с ростом концентрации В. В некоторый момент времени обе скорости становятся

равными, концентрация промежуточного вещества достигает максимального значения и далее начинает убывать. Поскольку $d[B]/dt$ на участке роста концентрации В убывает и скорость уменьшается, то кинетическая кривая промежуточного вещества В имеет максимум и обращена выпуклостью вверх на участке роста (рис. 1, кривая В).

Скорость образования конечного продукта С, образующегося из промежуточного вещества В, вначале растет с ростом концентрации В, затем достигает максимального значения и далее падает. Таким образом, $d[C]/dt > 0$ на начальном участке кинетической кривой (рис. 1, кривая С), а затем на некоторой точке $d[C]/dt = 0$. Следовательно, кинетическая кривая накопления продукта реакции идет вверх и имеет точку перегиба, а ее начальный участок обращен выпуклостью вниз (рис. 1, кривая С) и имеет S-образный характер.

В кинетике консективных реакций можно решать, главным образом, следующие задачи.

ПРЯМАЯ ЗАДАЧА

Известна схема реакции, порядок реакции и ее константа скорости $k_1, k_2...$ Требуется найти концентрацию какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции в определенный момент времени.

Знание зависимостей концентраций от времени позволяет рассчитать концентрацию (а тем самым количество или выход) компонента реакции в заданный момент времени или время, необходимое для достижения определенной концентрации того или иного компонента. Задача просто решается потому, что вид функций известен

$$X = f([A_i]_0, k, t), \quad (3)$$

где X- текущие концентрации всех исходных веществ $[A_i]$ и продуктов реакции;
k – константа скорости; t – время.

Можно решать и ряд более сложных задач, в частности, задачу нахождения оптимальных условий проведения химических реакций.

ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА

Имеется серия экспериментальных данных по кинетике ранее не изученной реакции по зависимости концентрации $[X_n]$ от времени или по зависимости скоростей $v^{(n)}$ от концентрации компонентов реакции X_n . Необходимо определить, описывается ли количественно полученный массив экспериментальных зависимостей скоростей химической реакции по каждому из N компонентов X_n от концентраций компонентов ($X_n, v^{(n)}$) и найти значение параметров реакции (порядок реакции, константы скорости), наилучшим образом соответствующих экспериментальным данным.

В общем случае для решения обратной задачи целесообразно использовать системы уравнений(4)-(5), так как они линейны относительно искомых параметров k_s, k_{-s}

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^s X_{ns} v_s = f_n(k_1, k_{-1} \dots k_s, k_{-s}, [X_i] \dots [X_N]) \quad (4)$$

$$(n = 1, 2, \dots q);$$

$$\sum_{n=1}^N A_{in} v^{(n)} = 0 (i=1, \dots, N-q), \quad (5)$$

где X_{ns} – стехиометрический коэффициент X_n , с которым он входит в s -ую стадию. При этом он считается положительным, если X_n в этой стадии образуется, и отрицательным, если X_n расходуется. S – число стадий сложной реакции, в которых принимают участие в качестве исходных веществ, промежуточных частиц и продуктов реакции N компонентов X_n ; N – число компонентов, участвующих в данной реакции и которая включает q линейно независимых стадий, существует $N-q$ линейных соотношений между скоростями $v^{(n)}$ вида

$$\sum_{n=1}^N A_{in} v^{(n)} = 0 \quad (6)$$

В кинетике консекутивных реакций серьезным вопросом является выбор количественных критериев, указывающих на соответствие между выбранной схемой и экспериментальными данными, так как зачастую экспериментальные данные могут быть описаны с помощью нескольких различных схем и нескольких наборов параметров k_s , k_{-s} .

На примере двух последовательных реакций первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$, которые мы выше рассматривали, можно показать способы решения обратной задачи, т.е. нахождения констант скоростей отдельных стадий. Эти способы следует разделить на две группы в зависимости от того, полным или неполным является экспериментальное описание процесса.

При полном описании подразумевается, что определены две независимые концентрации компонентов. При идеальном смешении для двух последовательных реакций должны быть определены любые две из трех концентраций $[A]$, $[B]$ и $[C]$, потому что здесь они связаны соотношением $[A]+[B]+[C]=[A]_0$.

Проще всего k_1 и k_2 определяется с помощью систем кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} v_A &= -k_1[A] \\ v_B &= k_1[A] - k_2[B]. \end{aligned}$$

Если определены скорости реакции по двум компонентам A и B , как функции концентрации этих компонентов, то k_1 и k_2 находятся решением системы уравнений, линейных по искомым параметрам. Для нахождения k_1 и k_2 можно воспользоваться уравнениями кинетических кривых (см. рис.1).

Особенностью уравнения кинетической кривой является то, что она содержит, как правило, константы скорости всех стадий. Это позволяет в принципе решить обратную задачу, располагая неполным описанием процесса, т.е. зная зависимость концентрации только одного из компонентов от времени. Это удобно в тех случаях, когда анализ концентрации одного из компонентов много проще, чем остальных.

В некоторых случаях удобным способом нахождения кинетических параметров является использование координат некоторых характерных точек на кинетических кривых. В случае двух последовательных реакций такой является точка максимума на кинетической кривой промежуточного соединения. Максимальная концентрация B зависит только от соотношения констант скорости k_2/k_1 и последнее может быть определено из координат точки максимума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в данном сообщении материалы и обобщения раскрывают содержание кинетики консекутивных реакций и показывают перспективу и возможности, которыми можно воспользоваться при изучении кинетики различных процессов, протекающих через последовательные стадии, в том числе сложных реакций химического и биохимического превращения веществ (лекарственных веществ). Здесь содержатся также средства и методические подходы решения конкретных прямых или обратных задач при экспериментально-теоретических исследованиях.

Планируется применить выше изложенное для научного обоснования ранее полученных нами экспериментальных результатов по кинетике химических реакций [3] и разработать кинетическую модель. Предполагается получить корреляционную взаимосвязь между теоретическими (расчетными) данными и экспериментальными результатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е.Т.// Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: ВШ., 1978. - С.367.
2. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А. Математические модели кинетики химических реакций// Международная конф. «Математика. Компьютер. Образование». - Москва. – Пущино, 20-25/1 – 2003. - С.238.
3. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А., Зябкина О.А. Кинетика реакции метилурацила с гипохлоритом натрия.// Журнал Физическая химия. – 2003, Т.77. - №4. - С.648-657.
4. Хейдоров В.П., Чалый Г. Ю., Критченков А.С. Кинетика консекутивных реакций (Сообщение I)// Вестник фармации. – 2005, №1. – С. 98-100.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.// Курс химической кинетики. – М. ВШ., 1984. - С.463.

SUMMARY

V.P. Kheidorov, A.S. Kritchenkov, G.Yu. Chaly

THE KINETIKS OF CONSECUTIVE REACTIONS.

The mathematical and methodical questions of formation kinetical curves of consecutive reactions which express the dependence of change of the concentration of the initial substances and reaction products and also the change of their speed from the change of their initial substances concentration are expounded in this work.
